Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über die in der Literatur als „Glyoxylharnstoff“ bezeichneten Stoffe.

Auszug aus einer Schrift
zur
Erlangung der Doktorwürde
bei der
Hohen Philosophischen Fakultät der Schles. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Maria Kobel.

Promotion: Mittwoch, den 4. Mai 1921, vormittags 11 Uhr in der Aula Leopoldina.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Vortrag: „Küpenfarbstoffe“.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schles. Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m. b. H. (Karl Vater & Co)
Breslau 10, Matthiasstraße 12

Lebenslauf.

Ich, Maria Kobel, kath. Konfession, Tochter des Kreisschulrats Oskar Kobel zu Rybnik O.-S., wurde am 5. August 1897 zu Liegnitz geboren. Nach Ablegung der Reifeprüfung an der Oberrealschul-Studienanstalt zu Kattowitz O.-S. Ostern 1916 widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität zu Breslau. Im Sommer-Semester 1918 legte ich daselbst das anorganische, im Winter-Semester 1918/19 das organische Verbandsexamen ab. Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommer-Semester 1919 bis zum Winter-Semester 1920/21 angefertigt.

Referent: Prof. Dr. H. Biltz.

Termin der mündlichen Prüfung: 23. Februar 1921.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Im Laufe des vorigen Jahrhunderts sind von verschiedenen Chemikern aus Harnsäure, Uroxansäure, Allantoin, Allantoinsäure und Alloxansäure Stoffe erhalten worden, die mit den Namen: „Glyoxylharnstoff“, Allantursäure, Lantanursäure und Difluan bezeichnet wurden. Alle vier sind ersichtlich identisch; es sind gelbe syrupöse Schmieren, die sich aus konzentrierter wäßriger Lösung durch abs. Alkohol und Äther amorph fällen lassen. Der Stoff hat die Formel $C_3 H_4 O_3 N_2$; an der Luft zerfließt er. Ein Schmelzpunkt ist nicht vorhanden: bei 120° beginnt Aufblähen, bei 180° Braunfärbung. In anderen Lösungsmitteln als Wasser löst er sich wenig. Die Versuche zeigten, daß die aus Uroxansäure gewonnenen Präparate Gemische von „Glyoxylharnstoff“ und Allantoin waren, welch letzteres beim Verreiben des zunächst erhaltenen Produktes mit Wasser langsam auskristallisierte. Reinen „Glyoxylharnstoff“ erhielt ich nur durch Zersetzen von Allantoin mit salpetriger Säure und durch Spaltung von Alloxansäure mit Wasser.

Diesem Stoff wurde bisher die Formel eines 5-Oxyhydantoins zugeschrieben. Dem widerspricht die stark saure Natur, die auf ein Karboxyl deutet; ferner die leichte Spaltbarkeit zu Ammoniak und Oxalsäure, die bei ringförmiger Struktur nicht wahrscheinlich ist, und die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure. Letztere führt nämlich zu Ammoniak, während sie bei einem 5-Oxyhydantoin Hydantoin ergeben müßte. Mit Chromsäure findet Oxydation zu Parabansäure statt. Dagegen sprechen alle diese Eigenschaften für eine Dehydrohydantoinsäure: NH_2-CO-N = CH-COOH. Bewiesen wird diese Formel durch Darstellung des δ-Methyldehydrohydantoinsäuremethylesters: CH_3 NH-CO-N = CH-COO CH_3, eines amorphen hygroskopischen Stoffes, der durch Einwirken von ätherischer Diazomethanlösung auf Dehydrohydantoinsäure gebildet wird, und aus dem durch rauchende Jodwasserstoffsäure nach Zeisel ein Methyl abgespalten werden konnte, durch Spaltung mit Natronlauge aber Methylamin erhalten wurde. Das einzige nicht hygroskopische Derivat der Dehydrohydantoinsäure ist das Anhydrid, das sie mit der Benzoesäure bildet: NH_2-CO-N = CH-CO-O-CO-$C_6 H_5$. Schm. P. 252° (k.Th.) unter Zers.

Das wahre 5-Oxyhydantoin wurde im Verlaufe meiner Untersuchung in den Mutterlaugen von der Darstellung der Dehydrohydantoinsäure aus Alloxansäure gefunden. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig und kristallisiert am besten aus Alkohol in Form von spießigen Nadeln. Schm. P. 165° (k. Th.) ohne Zers. Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure wird es, wie seine Formel erwarten läßt, zu Parabansäure oxydiert und durch Jodwasserstoff quantitativ zu Hydantoin reduziert. Es reagiert nur sehr schwach sauer und wird durch Alkali erst in der Hitze gespalten. Beweisend für die Konstitution war außer den eben beschriebenen Eigenschaften das 3-Methyl-5-methoxyhydantoin, das durch Einwirken von Diazomethan auf 5-Oxyhydantoin entsteht. Es ist ein gelber Syrup, der sich in keiner Weise fest abscheiden ließ. Das Methoxyl konnte nach Zeisel durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure abgespalten werden; aus dem Rückstand wurde 3-Methylhydantoin quantitativ erhalten. Mit Bariumhydroxyd erhielt ich aus dem Oxyhydantoin ein in Wasser sehr leicht lösliches, durch Alkohol amorph fällbares Bariumsalz $C_3 H_2 O_3 N_2 Ba$. Durch längeres Kochen mit Wasser konnte 5-Oxyhydantoin teilweise in Dehydrohydantoinsäure übergeführt werden.

Anfangs zog ich die Möglichkeit in Betracht, daß die Leukotursäure Schliepers aus Alloxansäure und das Oxalantin Limprichts aus Parabansäure 5-Oxyhydantoin wären und untersuchte daher diese Stoffe. Leukotursäure und Oxalantin sind identisch; gegen ihre Auffassung als 5-Oxyhydantoin sprach ihre geringe Löslichkeit und der hohe Schmelzpunkt 235° (k. Th.) unter Zers. Durch Spaltung mit Ammoniak konnte $^1/_2$ Mol. Oxalursäure erhalten werden, was ebenso wie die Analyse für die Doppelformel $C_6 H_6 O_6 N_4$ sprach. Das zweite Spaltprodukt konnte, da starke Verharzung eintrat, nur in geringen Mengen durch Fällung mit abs. Alkohol erhalten werden; es ist scheinbar Dehydrohydantoinsäure. Die Titration ergab das Vorhandensein einer Karboxylgruppe in der Leukotursäure, die durch Darstellung des Methylesters ebenfalls nachgewiesen wurde. Durch Einwirken von Diazomethan auf Leukotursäure erhielt ich nämlich einen Dimethylleukotursäuremethylester $C_5 H_3 O_4 N_4 (CH_3)_2 COOCH_3$, Schm. P. 230° (k.Th.) unter Zers., aus dem nach Zeisel ein Methoxyl abgespalten wurde. Die beiden anderen Methyle stehen also am Stickstoff.